```
PN
     - JP3034211 A 19910214
PNFP - JP2561537B2B219961211
OPD - 1989-03-30
    - (A)
       SHINKU YAKIN KK
IN
     - (A)
       WATANABE KAZUHIRO; OSHIMA MICHIHIRO; SETOGUCHI KAZUHIRO
TI
       METAL PASTE AND MANUFACTURE THEREOF
```

ΑB -(A)

> PURPOSE:To enhance uniform dispersion by using metal superfine particles with less than a specified particle size in an organic solvent. CONSTITUTION: Valves (hereinafter referred to as V3, 4 are closed, and exhaust is conducted from V5 to make an evaporating chamber 1 and a recovering chamber 2 into reduced pressure. Helium gas is introduced from V3 to continue the exhaust from V5, alpha-terpineol vapor 10 is introduced from V4, and copper 6 in a crucible 6 is heated by a high frequency induction heating device8 to generate a copper vapor 9, which is then carried from the chamber1 to the chamber2 and concentrated therein, forming copper superfine particles. They are mixed with a steam10 and deposited as copper superfine particles 12 stabilized on a cooling plate 22 cooled to a low temperature by a coolant13. The used metal is at least one metal of copper, indium, tin, titanium, gold, silver, nickel, zinc, tantalum, chromium, tungsten, palladium, platinum, iron, cobalt, and silicate, or alloys thereof. The size of the precipitated metal particles, which is controlled by pressure of the inert gas, metal vapor pressure, and evaporation temperature, is preferably less than 1000 Angstrom. Hence, a metal paste uniformly dispersed at a high density can be obtained.

```
FI

    B22F9/12&Z; C04B37/02&B; C04B41/88&V; H01B1/16&Z; H01B1/22&A; H05K1/09&A

FT
     - 4E351/AA07; 4E351/AA13; 4E351/BB01; 4E351/BB31; 4E351/CC11; 4E351/CC31; 4E351/CC33;
       4E351/DD02; 4E351/DD04; 4E351/DD05; 4E351/DD06; 4E351/DD08; 4E351/DD10; 4E351/DD11;
       4E351/DD12; 4E351/DD14; 4E351/DD17; 4E351/DD19; 4E351/DD20; 4E351/DD21; 4E351/DD52;
       4E351/DD56; 4E351/EE04; 4E351/EE05; 4E351/EE24; 4E351/EE26; 4E351/EE27; 4E351/GG16;
       4G0z3/AA02; 4G026/AA03; 4G026/AB08; 4G026/AF03; 4G026/AG01; 4G026/BA03; 4G026/BA05;
       4G026/BB21; 4G026/BB22; 4G026/BB24; 4G026/BB26; 4G026/BB28; 4G026/BF31; 4G026/BF44;
       4G026/BF46; 4G026/BF57; 4G026/BG03; 4G026/BG30; 4G026/BH06; 4G026/BH07; 4K017/AA03;
       4K017/AA04; 4K017/BA01; 4K017/BA02; 4K017/BA03; 4K017/BA04; 4K017/BA05; 4K017/BA06;
       4K017/BA07; 4K017/BA10; 4K017/BB01; 4K017/BB02; 4K017/BB04; 4K017/BB05; 4K017/BB06;
       4K017/BB08; 4K017/BB09; 4K017/BB18; 4K017/CA08; 4K017/DA01; 4K017/EG03; 4K017/FA02;
       4K017/FA03; 5G301/DA02; 5G301/DA03; 5G301/DA05; 5G301/DA06; 5G301/DA07; 5G301/DA10;
```

5G301/DA11; 5G301/DA12; 5G301/DA13; 5G301/DA15; 5G301/DA42; 5G301/DA60; 5G301/DD01

IC - (A) B22F9/12; C04B37/02; C04B41/88; H01B1/22; H05K1/09

-(B2)

H01B1/16; C04B37/02; H01B1/22; H05K1/09

ICAI - (A B2)

C04B37/02; B22F9/12; C04B41/88; H01B1/16; H01B1/22; H05K1/09

ICCI - (A B2)

C04B37/02; B22F9/02; C04B41/88; H01B1/14; H01B1/22; H05K1/09

CT - (B2)

JP59146103 A []

AP - JP19890163460 19890626

- JP19890079340 19890330

FAMN - 13687171

- 1991-02-14

AN - 1991-090058 [13] OPD - 1989-03-30 - 1991-02-14

AP - JP19890079340 19890330; JP19890158492 19890621; JP19890158493 19890621; JP19890158494 19890621; JP19890163460 19890626; JP19890167876 19890628; JP19890173747 19890705; JP19890115457 19890928; JP19890258032 19891003; [Previous Publ JP3034211 A 00000000]

PA - (SHIN-N) SHINKU YAKIN KK

CPY - SHIN-N

IN

- OSHIMA M; SETOGUCHI K; WATANABE K

 Mfg. metallic pastes used for multilayered wiring of IC substrates - by evaporating metal in vacuum chamber with controlled inert gas pressure, collecting metal vapour as super-fine grains in solvent vapour

AB - Mfg. metallic pastes, comprising super fine grains of metal 1000 A or less in dia., uniformly dispersed in an organic solvent and comprises evaporating metal in a vacuum chamber with controlled inert gas pressure of 0 Torr or lower, and collecting the metal vapour as super-fine grains 000 A or less in dia. in a vapour of organic solvent, which is simultaneously introduced into the vacuum chamber on the evapn, of the metal. Clime) Th mtl u

d iS I ISI On SIC frOm A Au, Ni, In, Sn, Zn, Ti, Cu, Cr, Ta, W, Pd, Pt, Fe, Co and Si, or an alloy thereof. The organic solvent pref. is a solvent contg. an alcohol having or more carbon atoms, or an organic ester.

USE/ADVANTAGE :

Provides metallic pastes suitable for multi-layered wiring of IC substrates, forming transparent electro-conductive films, bonding metals with ceramics, and the like. @8pp Dwg.No.1/7)@

PN - JP3034211 A 19910214 DW199113 JP2561537B2 B2 19961211 DW199703

NC - 1

 MANUFACTURE METALLIC PASTE MULTILAYER WIRE IC SUBSTRATE EVAPORATION METAL VACUUM CHAMBER CONTROL INERT GAS PRESSURE COLLECT VAPOUR SUPER FINE GRAIN SOLVENT

IC - H01B1/16; B22F9/12; C04B37/02; C04B41/88; H01B1/22; H05K1/09

MC - L04-C10A L04-C13B

- U14-H01E V04-R02 V04-R05 X12-D01X

DC - L03

Page 2

- P53

- U14 V04 X12

26.03.2007 08:22:59

## ⑩日本国特許庁(JP)

⑩ 特許 出願公開

#### 平3-34211 ⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

@Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号	<b>個公開</b>	平成3年(1991)2月14日			
H 01 B 1/22 B 22 F 9/12 C 04 B 37/02 41/88	A Z B V	7364—5 G 7511—4 K 6359—4 G 7412—4 G					
H 05 K 1/09	Á	8727-5臣 審査請求	未請求 計	青求項の数 6 (全8頁)			

6発明の名称 金属ベースト及びその製造方法

辺

顧 平1-163460 20符

**20出 夏平1(1989)6月26日** 

國平1(1989)3月30日國日本(JP)③特顯 平1-79340 優先権主張

茨城県土浦市下高津4-2-13 タウンハイツ高津台102 - 34

個発 道広 青森県八戸市民内町字根岸山添13-7 明 者 大 嶋

瀬戸口 個発 明 潜 和宏 千葉県千葉市あやめ台3-3-305

顧 真空冶金株式会社 千葉県山武郡山武町横田516番地 ⑦出 人

四代 理 人 弁理士 飯阪 泰雄

### 紐

L 発明の名称

四発

明 者

金属ペースト及びその製造方法

- 特許請求の範囲
- (1) 有機溶媒中に粒径1000人以下の金属超微粒 子を個々に均一分散せしめたことを特徴とする金 魔ペースト。
- (2)前記金属が、銀、金、ニッケル、インジウ ム、爨、亜鉛、チタン、鰯、クロム、タンタル。 タングステン、パラジカム、白金、鉄、コパル ト、ケイ素のうち少なくとも1種の金属、又はこ れら金属の合金である請求項(1) に記載の金属 ペースト。
- (3) 前記有機溶媒が、炭素数5以上のアルコー ル類の1種以上を含有する溶媒、又は有機エステ ル類の1種以上を含有する铬镍である調求項(1) 又は(2) に記載の金属ペースト。
- (4) 真空室中でかつ不活性ガスの圧力を18Torr 以下とする雰囲気のもとで金属を蒸発させ、蒸発 した金属蒸気を冷却面上に粒径1000人以下の超数

粒子として回収する方法において、前記金属を蒸 斃させると共に前記真空室に有機溶媒の蒸気を導 入することを特徴とする金属ペーストの製造方

- (5)前記金襴が、観、金、ニッケル、インジウ ム、鍔、亜鉛、チタン、銅、クロム、タンタル、 タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバル ト、ケイ素のうち少なくとも1種の金銭、又はこ れら金属の合金である請求項(4) に記載の金属 ベーストの製造方法。
- (6)前記有機溶媒が、炭素数5以上のアルコー **ル類の「種以上を含有する溶媒、又は有機エステ** ル類の1種以上を含有する溶媒である請求項(4) 又は(5) に記載の金属ペーストの製造方法。
- 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はIC基板などの多層配線、透明導電膜の 形成、金麗とセラミックとの接合などに用いられ る金属ペースト及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

上述の金属ペーストに用いられる金属超数粒子の製法として、減圧した不活性ガス芽胱気中で金属を蒸発させ、冷却部上に粒径1000人以下の超数粒子として回収するガス中蒸発法がよく知られている。

従来の金属ペーストの製造方法は、例えば上述のガス中蒸発法により作製した金属の超散粒子を大気中に取り出し、それを有機溶解と混合して設明すると、蒸発室(1) 中のるつぼ(6) を加熱を回収るつぼ(6) 内の金属(7) を蒸発させ、それを回収をつび(6) 内の金属(7) を蒸発させ、それを回収を加た冷却板又はフィルタ(11)の上に金属超数を子(12)として回収する。この金属超微粒子(12)をして回収する。この金属超微粒子(12)を大気中に取り出し、有機溶媒と混合して金属ペーストとするのである。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら従来法によって製造された金属ペーストでは、金属超微粒子の製造過程で粒子同士がくっついて凝集やチェーン状化が生じ、又、

### [問題点を解決するための手段]

利記目的を達成するため、本発明の金属ペーストは、有機溶媒中に粒径1000人以下の金属超微粒子を個々に均一分散せしめたことを特徴とする。

また本発明の金質ベーストの製造方法は、真空窓中でかつ不活性ガスの圧力を18Torr以下とする雰囲気のもとで金属を蒸発させ、蒸発した金属蒸気を冷却加上に粒径1880A以下の超数粒子として回収する方法において、前記金属を蒸発させると共に前記真空室に有機溶媒の蒸気を導入することを特徴とする。

本発明で用いる金属としては、金属ベーストの用途によって無、金、ニッケル、インジウム、縄、亜鉛、チタン、類、クロム、タンタル、タンクステン、パラジウム、白金、鉄、コパルト、ケイ素等のうち少なくとも1種の金属又はこれら金属の合金が挙げられる。

又本発明で用いる脊髄溶媒としては、炭素数5以上のアルコール類(例えばテルビネオール、シトロネロール、ゲラニオール、ネロール、フェネ

粒子表面が酸化したり、汚染されたりしているため、有機溶媒と混合する時に分散性が悪い。又、 粒子が個々に離れていないため、ペースト中の金 業品微粒子の密度が低くなる。

本発明は以上のような従来の金属ペーストの持つ問題点を解消し、金属組織粒子が凝集やチェーン状化せずに均一に分散され、又、表面酸化や汚染のない金属ペースト及びその製造方法を提供することを目的としている。

チルアルコール)の1種以上を含有する溶線又は 有機エステル類(例えば酢酸エチル、オレイン酸 メチル、酢酸ブチル、グリセリド)の1種以上を 含有する溶媒であれば良く、使用する金属又は金 属ペーストの用途によって適宜選択できる。 な お、有機溶媒中に必要に応じて適当な有機物を添 加しても良い。

### (作用)

以上のように構成される金属ペーストは、例えば16基板などの多層配線に用いられた時には導置性の均一な微調パターンを形成することができ、 又配線の焼精処理が低温で可能となる。

又金属ペーストの製造方法においては、不活性ガス等圏気のもとで金属服装粒子を生成すると共に有機溶盤でその表面を覆うため、金属超数粒子同士がチェーン化することなく、又金属超数粒子の表面が酸化されることもない。

### 〔天 茂 퓟〕

以下、実施機について図面を参照して説明する。

## (第1 実施例)

第1図は本発明の第1実施例の金属ベーストを製造する装置の断面模式図である。

バルブ(3) 及びパルブ(4) を閉じた状態でパ ルブ(5) から真空ポンプ(図示せず)で排気 し、蒸発室(1)及び回収室(2)の圧力を10-4 Torrまで下げた。次いでパルブ (3)を開いてへ リウムガスを蒸発室(1) に導入しながらパルブ (5) からの排気を続け、内部をヘリウムガス圧 l Torrに保った。パルブ(4) を開いてαーテル ビネオールの蒸気 (10)を回収室 (Z) に導入しな がら、蒸発窓(1) 中に設置したるつぼ(6) 内の 鋼 (Cu)(7) を高周波誘導加熱装置(8) で加熱し て網蒸気(8)を発生させた。網蒸気(5)は排気 の遊れに従って蒸発室(1) から極収室(2) へと 移送され、この流れの中で銅蒸気は軽縮して鯛 超数粒子となり、個収察(2)でαーテルビネオ ール蒸気(10)と混合されて、冷却剤(13)によっ て低温に保たれた冷却板(11)上に、αーテルビ ネオールの薄い膜 (i4)で置われて安定化した類

り、全体としての分散密度が低い上に、その分 散は非常に不均一である。

本実施例の方法及び従来法によって作製した 異ペーストを用いて、各々、アルミナ基板上に 3 μ m 幅の配線パターンを形成し、窒素ガス雰 踊気中で焼結を行った。その配線の比抵抗の焼 結型度に対する変化を第3回に示す。焼結凝度 408 ℃以下では本発明のペーストの方が比抵抗 が高いが、これは個々の顆粒子が溶媒で包まれ て孤立しているためと思われる。焼結温度がさ らに高くなると、従来ペーストによるものは比 抵抗は少しずつしか低下しないが、本発明のペ ーストでは400 ℃から急激に低下し、ペースト 中の銅粒子の緻密化、焼結が急速に進んだこと を示している。これはベースト中にもともと期 粒子が高密度に存在している上に、チェーン状 の粒子がないので焼結による緻密化が遠く進む こと、さらに各粒子表面が酸化されていないた め低温で焼結が始まることによるものと思われ ð.

超微粒子(12)となって洗涤した。これを回収して透過電子機微鏡で観察したところ、鋼の粒子は凝集やチェーン状化しておらず、αーテルビネオール中に孤立して良く分散している。これは鋼超微粒子がαーテルビネオール蒸気とよくことであるため、粒子海士が接合する前にαーテルビネオールで膜状に包まれてしまうためと思われる。得られた透過電子顕微鏡写真を第2A

この写真からわかるように、鋼組微粒子はチェーン状化していないだけでなく溶媒中に孤立して高密度に分散している。粒子の形状は球形でよくそろっており、粒径は平均200 A である。

比較のために、αーテルビネオール蒸気を導入しない従来法によって得られた構成徴粒子を大気中に歯取し、αーテルビネオールと混合して金麗ペーストを作製した。この比較試料を周様に透過電子類微鏡で観察した顕微鏡写真を第28関に示す。この写真からわかるように、銅粒子はほとんど全部がチェーン状に接合してお

従って、この第3図から、従来ベーストでは 800 でまで焼結温度を上げる必要があったもの が、本実施例の網ベーストでは500 でで充分で あることがわかる。

又、本実施例のベーストでは焼結後も羅みや 割れが生じなかった。

### (第2実施例)

第1実施機と同じ装置を用い、へりかを発行している。 (In)を変置を用い、へりかを発作でインジウム (In)を変気を開い、へりを変気を開い、へりを変気を開い、へりを変気を開いる。 (Sn)を変気を抑制を変した。 (Sn)を変気を開発を表した。 (Sn)を変した。 (S

気抵抗率とを測定した結果を第4A図、第48図に示す。これらの図から明らかなように、本実施例によるベーストを用いた護は従来のものより光透過率、導電率ともに良好である。又、本実施例による腹は従来のものより緻密であり、ピンホールやクラックもなかった。

### (第3実施例)

溶域としてシトロネロール、グラニオール、フェネチルアルコール、ネロールの混合蒸気を導入して白金ペーストを作製した。 前記、有機溶戦の混合蒸気は第4実施例と同じ方法で導入した。 得られた白金ペーストはその白金粒子の平均粒径が80人であった。

### (第6実施例)

第1 実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力
0.5Torr の条件下でパラジウム (Pd)を蒸発させ、有機溶媒としてオレイン酸メチルとある種の界面活性剤の混合蒸気を導入してパラジウム
ベーストを作製した。前記、有機溶媒の混合蒸気は第4 実施例と同じ方法で導入した。得られたパラジウムベーストはそのパラジウム粒子の平均粒径が60 A であった。さらに界面活性剤が改善され、又高い分散安定性をも示した。

以上、本発明の各実施例について説明したが、 勿論、本発明はこれらに限定されることなく、本 発明の技術的思想に基づき積々の変形が可能であ トを用いた時には強い接合強度が得られる。 (第4実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力 0.5Torr の条件下で報 (Ag) を蒸発させ、有機 溶鰈としてリノール酸グリセリド、リノレイン 酸グリセリド及びオレイン酸グリセリドの混合 蒸気を導入して銀ベーストを作製した。前記、 有機溶媒の混合蒸気は各々別容器にいれて加熱 し、所定の蒸気量となるように液温を顕飾し、 これを加熱した配管中で混合した後、パルブ (4) より回収塞(2) に導入した。 得られた銀ベ ーストはその無粒子の平均粒径が60%であっ た。さらに混合溶媒を用いたため、併られた器 ペーストを比較的高い温度環境下に長時間密栓 して放置した場合でも銀粒子の凝集は生じな かった。例えば60℃恒温槽中に168時間放置し た場合でも凝集は生じず高い安定性を示した。 (第5寒旋得)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力 0.5Torr の条件下で白金 (Pt)を蒸発させ、有機

**5.** 

例えば、実施例では回収室(2) にのみ排気用のバルブ(5) を設け、蒸発率(1) と回収室(2) とを一緒に排気したが、蒸発室(1) と回収室(2) 西方に排気用バルブを設け、別々に排気を行っても良い。その場合は、金属蒸気が圧力差によって蒸発室(1) から回収室(2) へと移送されるように、回収率(2) の方を低圧にする必要がある。

実験例では金属超微粒子を回収するための冷却版 (11) が回収室 (2) 内に設けられているが、代りに冷却フィルタを用いてもよいし、あるいはこれらを設けずに函収室 (2) 全体を冷却して内壁而上で回収するようにしても良い。

あるいは又、実施例では蒸発室(1) と回収室 (2) とを別に設けたが、第6図に示すように真空 塞(15)を1つだけにし、その中で金属を加熱蒸発 させると共に有機溶媒蒸気を導入し、それらを真 空室(18)の冷却壁面(19)上で回収しても良い。

用いられる金属は無、インジウム、降、チタン 以外に無、金、ニッケル、亜鉛、クロム、タンタ

## 特開平3-34211(5)

ル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素でも良いし、それらの合金でも良い。

又、 芽囲気ガスとしてはヘリウムの他に、アル ゴン等の不活性ガスが 使用される。

「発明の効果」

なお、図において、

- (1)・・・・・・・ 蒸 美 窒
- (7) · · · · · · · · · · 網
- (9) · · · · · · · 鋼 葉 気

本発明は以上のような構成になっているので、 表面酸化のない金属超微粒子が、チェーン状化す ることなく均一に、かつ、高密度に分散した金属 ペーストが得られる。

従って、これを例えば1C基板の配線に用いると、微細なパクーンが形成できる。又、表面数化がないので低温で焼結でき、従って熱歪みも小さい。さらに又、金属植微粒子が高密度に分散しているので、焼結した時の変化量が小さく、割れも生じない。

### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例にかかる金属ペーストを製造する方法及び装置を模式的に示す図、第2A図、第2B図はそれぞれ、第1実施例によって得られた網ペースト及び従来法による網ペーストの送過電子類徴験写真、第3図は第1実施例によって得られた網ペースト及び従来法による類ペーストをそれぞれ配線パターンの形成に用いた場合について、それらの配線の比抵抗の焼結温度に対する変化を示すグラフ、第4A図第4B図は、第2実

(10)	α -	テ	儿	۲	木	*		ħ,	萘	気	
------	-----	---	---	---	---	---	--	----	---	---	--

(11) · · · · · · · 冷 却 板

(12) - · · · · · · 網 超 微 粒 子

(14)・・・・・・・ αーテルビネオール

(18) \*\*\*\*\* 真

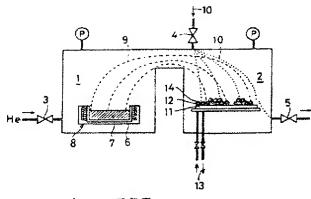
代 理 人

75

恶

飯 阪 泰 進

第1 图



1 ······ 來発室 2 ······ 回収室

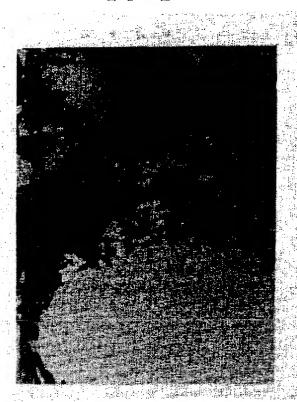
10……α-テルビネオール蒸気

12 …… 奶粒微粒子

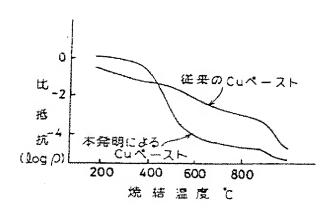
14……α-テルピネオール



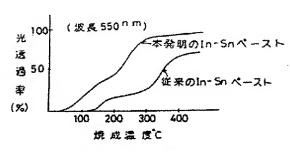
第 2 B 図

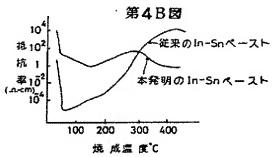


第3図

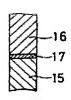


第4A図



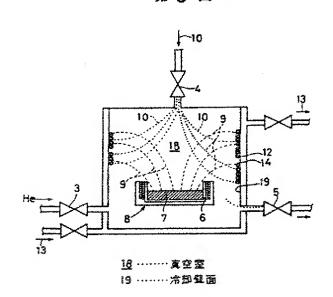


第5A 図

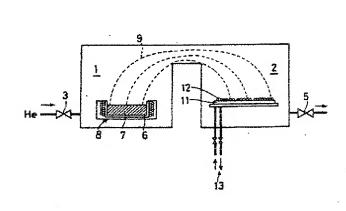


第5B図 51 本発明によるTiベースト 34 20 (kg/mm) 600 700 800 900 接合温度を

第6 図



第7図



# 特開平3-34211(8)

特許庁長官 吉 田 文 赞 股

邇

1. 亦作の表示

平成 細路 1 年 **特 許 8 # 1634607** 

2 强弱の名称

金属ペースト及びその製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出票人

 子業県山武郡山武町横田 5 1 6 香地
 実 型 治 全 株 式 会 社 代表者 鉄 展 洋一郎

4 代 題 人

住 所 神奈川県横浜市中区本町6の61 版 本 社 ビ ル 氏 名 (7235) 弁理士 飯 阪 季 様

5. 諸正命令の日付

- 6. 補正により増加する発明の数
- 7. 接正の対象 明報書の関節の簡単を説明の機。
- 8. 加正の内容



(1) 明細書第16頁第16行の『の透過電子類 微鏡写真』を『の粒子構造を示す透過電子顕微鏡

写真」と補正する。

以上